

ナノクラスター物質の分子科学

(慶大理工・JST-ERATO) 中嶋 敦

【はじめに】原子・分子を集合させると、ナノメートルスケールの集合体（ナノ物質）を経て、固体・液体に至る。ナノ物質の研究は 1960 年代から大きく発展し、1–10 nm の粒径をもつナノクラスターの電子状態と構造に関する基本的な理解が進んだ。ナノクラスターの2つの特徴は、電子状態が適度に離散化していることと、表面エネルギーと凝集エネルギーの競合による構造揺らぎがあることである。電子状態の特徴では、ある特定の総価電子数で電子状態が特異的に安定化する、いわゆる「電子殻模型」が、アルカリ金属や貴金属の原子ナノクラスターにおいて成り立つ[1]。また、構造上の特徴では、バルク固体では見られない正 20 面体構造という準結晶構造が見出されることである[2]。このナノクラスターの特徴は、電子スピンを含めた電子物性と配列構造の競合を背景として、新たな物質の階層性を生み出している。

私たちのグループでは、分子科学の視点から様々な2成分複合ナノクラスターを気相合成し、その電子物性、幾何構造および安定性の研究を展開してきた。そして、新奇な磁性有機金属クラスター、超原子ナノクラスター、巨大有機分子ナノクラスターなどを見出し、さらに、ナノクラスターを材料化する手法としてソフトランディング法を確立し、新奇なナノクラスター物質の特異性を明らかにした。講演では、超原子ナノクラスターの特徴とソフトランディング法によるナノクラスター集積を紹介し、分子科学を起点とする新しい物質科学の潮流への期待を述べる。

【アルミニウム超原子ナノクラスター】アルミニウム原子(Al)のナノクラスターでは、Al 原子から3個の価電子が供出されて、13 量体ではその負イオン Al_{13}^- において40 電子殻が満たされ、電子殻模型による安定化が起こる。同時に Al_{13}^- は、正 20 面体構造を有して構造上も安定化される。ただし、正 20 面体構造では中心原子1個を内包するために、表面原子間隔は5%ほど伸びている⁴⁾。私たちはこの Al_{13} クラスターの中心原子を他の元素で置換して、構造的に安定化すると同時に、電子数を制御することを検討した⁵⁾。構造を安定化するためには、中心原子 X を、Al 原子よりも小さくし、また、中心原子 X の価電子数を Al 原子の3個から、4個、5個と変化させると、正 20 面体構造の高い対称性を保持したまま、ナノクラスター Al_{12}X は、それぞれ負イオン、中性、正イオンで安定化されるはずである。

実験では、2種類の元素を2台のレーザー蒸発させる2重レーザー蒸発法を用い、その安定性を質量スペクトルで検証した後、光イオン化分光法、負イオン光電子分光法で定量的に評価を行った。Al 原子と13族のホウ素(B)、14族のケイ素、15族のリンをそれぞれ混ぜ合わせて質量スペクトルを測定すると、 Al_{12}B は負イオンで、 Al_{12}Si は中性で、 Al_{12}P は正イオンで、極めて強く観測され、これら3種の Al_{12}X (X=B, Si, P)は、40 電子の電子殻と正 20 面体構造の両方が協同して、安定化学種として振舞っていると理解される。

これら3種の Al_{12}X (X=B, Si, P)は、13 原子集団のハロゲン、希ガス、アルカリ金属と見なすことができる。実際、

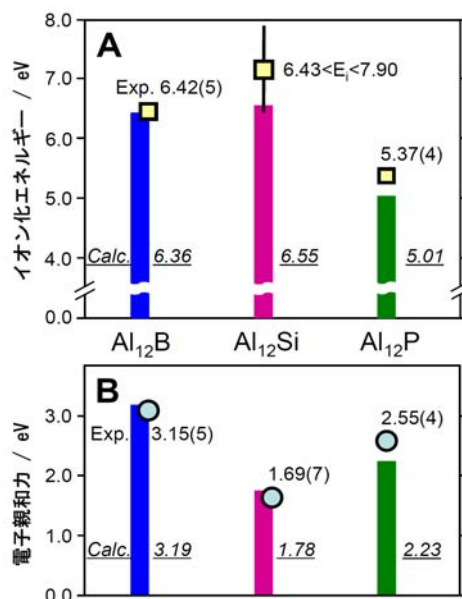


図1 超原子 Al_{12}X (X=B, Si, P) のイオン化エネルギーと電子親和力 実験値：□, ○, 計算値：バーグラフ

それぞれのイオン化エネルギー、電子親和力を測定すると図1のようになった。イオン化エネルギーでは、 Al_{12}Si が最も高く、 Al_{12}P が最も低くなり、電子親和力では、 Al_{12}B が最も高くなっている。この定量的な実験値を指標として、密度汎関数法を用いた第一原理計算を行なうと、13原子集団の「超原子」が形成されていることが確かめられた(図2) [3]。

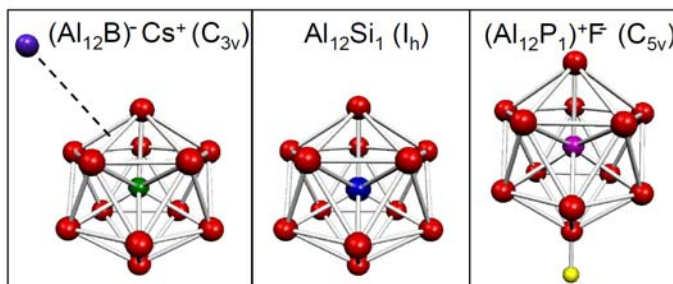


図2 超原子 Al_{12}X およびクラスター塩の最安定構造

【ソフトランディング法】 ナノクラスターの種々の物性を利用して、特定のサイズ・組成のナノクラスターが有する機能を最大限に活かした材料創成を実現するためには、ナノクラスターをサイズ選別して固体表面上に非破壊で大量に集積する必要がある。一般に、質量分析するためには、ナノクラスターイオンは数 10 eV 以上の運動エネルギーをもっており、そのまま蒸着させるとナノクラスターが壊れてしま可能性がある。この解決手法として、自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer: SAM) の利用をソフトランディング法として提案した(図3)。

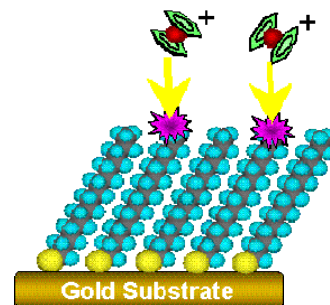


図3 自己組織化単分子膜 (SAM) へのナノクラスターのソフトランディング

最小の分子磁石として期待されるバナジウム-ベンゼン 2 : 3

ナノクラスター $\text{V}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ をアルカンチオール SAM 上にソフトランディングをした[4]。基板上に蒸着されたナノクラスターの構造と吸着状態は、赤外反射吸収分光法 (IRAS) などの分光学的手段によって評価した。基板には、金(111)基板表面上に作成したオクタデカンチオール ($\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{CH}_2$)₁₇SH) の SAM (C18-SAM) を使用した。 $\text{V}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ の正イオン: $\text{V}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3^+$ は、レーザー蒸発法によって生成させ、C18-SAM 基板の上に蒸着したところ、図4のような赤外吸収スペクトル ($800\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$) を観測した。この波数領域には、 $\text{V}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ の振動に由来した3本の吸収ピークが観測された。 957 cm^{-1} のバンドは両端の2つの C_6H_6 分子の炭素骨格が逆位相で振動するモードで、 979 cm^{-1} に観測されているバンドは、 C_6H_6 分子の CH 基が面内において同位相で変角振動する二重縮重モードである。また、 1379 cm^{-1} のバンドは中央の C_6H_6 分子の炭素骨格が反対称で振動するモードである。

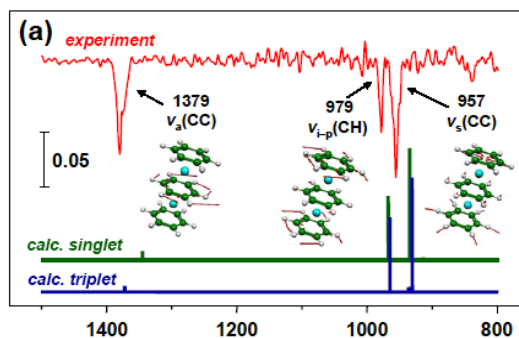


図4 $\text{V}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ の赤外吸収スペクトル実験と計算の比較

【おわりに】 ナノクラスターでは構成原子の組成と数で静的にも動的にも変化する構造に由来して様々な新奇な現象と機能が誘起される。とくに、原子数のわずかな違いで構造が大きく変化するナノクラスターにおいては、原子配列と集合構造を精密に制御した上で、物性を評価することが必須である[5,6]。ナノクラスターの基礎物性を分子科学の視点から解明しつつ、精密合成手法の確立と併せてナノ集合体の機能創出を行うことが、今後ますます強く求められている。

【文献】 [1] W.D. Knight, et al. Phys. Rev. Lett., 52, 2141 (1984). [2] O. Echt, et al. Phys. Rev. Lett., 47, 1121 (1981). [3] M. Akutsu, et al. J. Phys. Chem. A, 110, 12073 (2006). [4] S. Nagaoka, et al. J. Am. Chem. Soc. 129, 1528 (2007). [5] T. Nakamura, et al. J. Phys. Chem. C, 114, 16270 (2010). [6] T. Iwasa, et al. J. Phys. Chem. C, (2011) in press.